Über einige Oxazoline.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

am 4. Juli 1891

von

Paul Elfeldt

aus Potsdam.

OPPONENTEN:

Hr. Dr. phil. P. Reinglass.
- Stud. phil. P. Blank.
- Stud. phil. W. Michels.

BERLIN.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Linienstrasse 158.

Seiner lieben Mutter

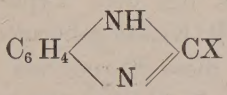
in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Eine sehr wichtige und interessante Reihe von organischen Verbindungen sind die sogenannten Anhydrobasen, unter denen Hübner diejenigen Körper versteht, welche nach dem Typus



zusammengesetzt sind, und deren Kenntnis wir besonders diesem Forscher nebst Ladenburg und Wundt zu verdanken haben.

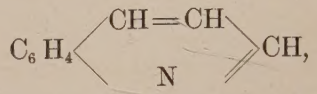
Spätere Untersuchungen von Ladenburg und Hofmann haben dann ergeben, dass auch solche, dem obigen Schema entsprechenden Körper darstellbar sind, bei denen die Imidgruppe durch Sauerstoff oder Schwefel vertreten ist.

Man kann diese Verbindungen insgesamt vom Chinolin ableiten, wenn man in ihm eine Doppelmethingruppe durch ein zweiwertiges Element oder Radikal ersetzt. Diese Ansicht wurde zuerst von Hofmann[1]) ausgesprochen, als er bei seinen Untersuchungen die grosse Ähnlichkeit der vorliegenden Körper mit dem Chinolin erkannte.

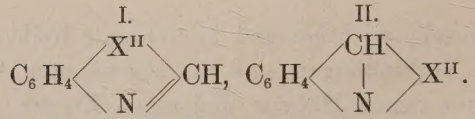
Denkt man sich nun in letzterem zwei benachbarte Kohlenstoffatome in dem den Stickstoff enthaltenen Kerne durch ein zweiwertiges Element oder Radikal

[1]) Hofmann, Ber. d. D. Chem. Ges. XX. 2262.

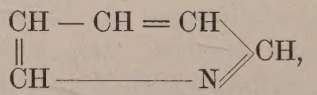
ersetzt, so werden, wie aus folgenden Formeln ersichtlich ist, zwei isomere Reihen resultieren, je nach der Stellung der ersetzenden Gruppe zum Stickstoff.



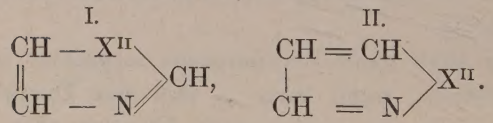
Chinolin



Man bezeichnet die dem Typus I entsprechenden als „echte", die zur II. Klasse gehörigen als Isoverbindungen. Konnten alle diese Körper als Abkömmlinge des Chinolins angesehen werden, so waren auch solche Verbindungen denkbar, die auf ganz analogem Wege vom Pyridin abzuleiten sind, wie es die folgenden Figuren anzeigen:



Pyridin.



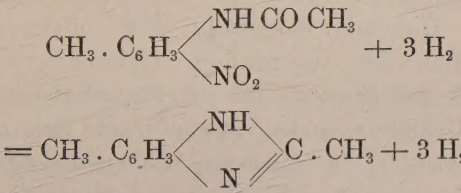
Auch hier sind echte und Isoverbindungen denkbar, und in der That in zahlreichen Repräsentanten bekannt.

Man bezeichnet nun nach dem Vorgange von Hantzsch all' diese Verbindungen ganz allgemein als Azole (Imidazole, Oxazole, Thiazole und Selenazole, je nach der Natur der ersetzenden Gruppe) und kann die vom Chinolin hergeleiteten aromatische, die vom Pyridin dagegen Azole der Fettreihe nennen. Von

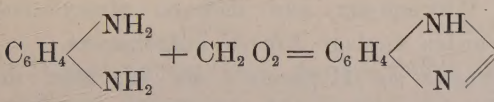
diesen beiden Körpergruppen sind die Isoverbindungen für die vorliegende Arbeit von untergeordnetem Interesse und werden daher nur eine kurze Berücksichtigung finden.

Betrachten wir zunächst die aromatischen echten Imidazole. Zu ihrer Gewinnung wurden hauptsächlich zwei Wege eingeschlagen.

Hobrecker[2]) und Hübner[3]) mit seinen Schülern stellten sie aus den Säurenitraniliden durch Reduktion dar. So erhielt z. B. der erstere aus o-Nitracetamidotoluol das Aethenyltoluylendiamin nach folgender Gleichung:



Den zweiten Weg betraten Ladenburg[4]) und Wundt[5]), indem sie aromatische o-Diamine mit Säuren erhitzten. So gewannen sie beispielsweise aus o-Phenylendiamin und Ameisensäure das Methenyl-o-phenylendiamin oder Benzimidazol.



Bei Anwendung von concentrierter Essigsäure entstand das Äthenylphenylendiamin u. d. m.

---

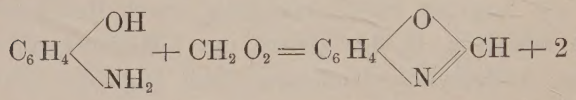
[2]) Hobrecker, Ber. d. D. Chem. Ges. V. 920.

[3]) Hübner und Retschy, Ber. VI. 795. — Hübner und Stöver, Ber. VII. 463. — Hübner und Rudolf, Ber. VIII. 471.

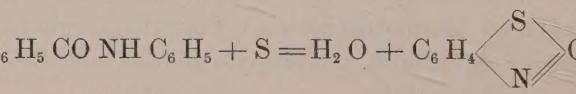
[4]) Ladenburg, Ber. VIII. 677.

[5]) Wundt, Ber. IX. 826.

Durch die weiteren Untersuchungen von Ladenburg und Hofmann wurden dann auch sauerstoff- und schwefelhaltige Körper dieser Reihe bekannt. Zu solchen sauerstoffhaltigen Verbindungen gelangte Ladenburg[6]), als er statt der o-Diamine o-Amidophenole in Anwendung brachte. So erhielt er z. B. aus o-Amidophenol und Ameisensäure das Methenylamidophenol oder Benzoxazol.



Schwefelhaltige aromatische Anhydrobasen wurden zuerst von Hofmann dargestellt. Sie bilden sich bei der Reduktion des sogenannten Chlorphenylsenföls[7]), welches bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylsenföl entsteht, ferner beim Erhitzen von Phenylbenzamid[8]) mit Schwefel, wobei wahrscheinlich Zwischenprodukte auftreten, die dann weitere Zersetzung erleiden. Die Reaktionsgleichung lässt sich folgendermassen schreiben:



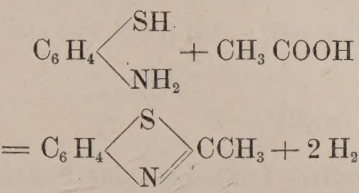
Auch bei Anwendung von anderen phenylierten Säureamiden wurden analoge Körper aufgefunden.

Endlich erhielt sie Hofmann[9]) als er, statt der von Ladenburg angewandten o-Amidophenole, o-Amidothiophenole auf Säuren reagieren liess. Auf diesem Wege entstand aus o-Amidothiophenol und Essigsäure

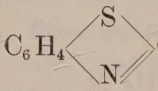
---

[6]) Ladenburg, Ber. d. D. Chem. Ges. IX. 1524 und X. 1123.
[7]) Hofmann, Ber. XII. 1126.
[8]) Hofmann, Ber. XII. 2359 und XIII. 1223.
[9]) Hofmann, Ber. d. D. Chem. Ges. XIII. 8.

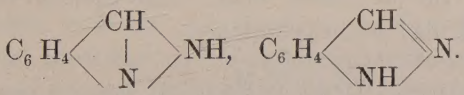
das Äthenylamidothiophenol oder (μ)-Methylbenzthiazol nach folgender Gleichung:



Wie die freien Säuren verhalten sich auch einige ihrer Chloride. So giebt Benzoylchlorid das Benzenylamidophenylmercaptan oder Phenylbenzthiazol:



Die Isoverbindungen der aromatischen Azole sind bisher nur in beschränkter Anzahl bekannt geworden. Es gehören hierher das von E. Fischer[10]) durch Erhitzen von o-Hydrazinzimmtsäure erhaltene Indazol nebst seinen Abkömmlingen, sowie die Derivate des Isindazols[11]), welches selbst noch nicht in freiem Zustande bisher dargestellt worden ist.



Indazol Isindazol.

Diesen aromatischen Azolen stehen diejenigen Anhydrobasen gegenüber, welche man als aliphatische bezeichnet, und die sich, wie schon oben gesagt wurde, theoretisch vom Pyridin ableiten lassen. Auch unter diesen sind echte und Isoazole bekannt.

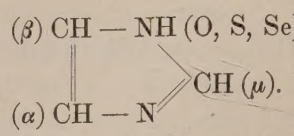
Bei den ersteren hat man die verschiedenen Stellen

---

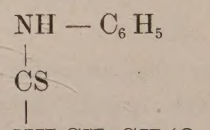
[10]) E. Fischer und H. Kunzel, Annalen der Chemie 221. 280.

[11]) E. Fischer und J. Tafel, Liebigs Annalen 227. 308 und Ber. XVIII. c. 223.

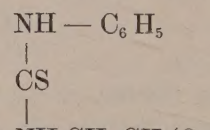
des Ringes durch griechische Buchstaben bezeichnet im Sinne des folgenden Schemas:



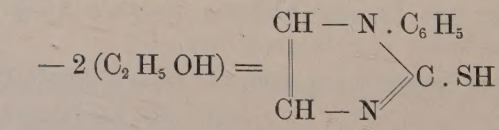
Zu den echten Imidazolen der Fettreihe sind mit Bestimmtheit die von Wohl und Marckwald[12]) durch Condensation von Amidoacetal mit Senfölen erhaltenen Verbindungen zu rechnen. Die dabei zunächst entstandenen Zwischenproducte, wie beispielsweise der sogenannte Acetalyl-phenylthioharnstoff



spalten beim Erhitzen mit Säuren Alkohol ab und geben Mercaptane, aus denen durch Oxydation Sulfosäuren gebildet werden; letztere gehen dann durch Reduktionsmittel in Imidazolbasen über. Auf diesem Wege entsteht z. B. das ν-Phenylimidazol:

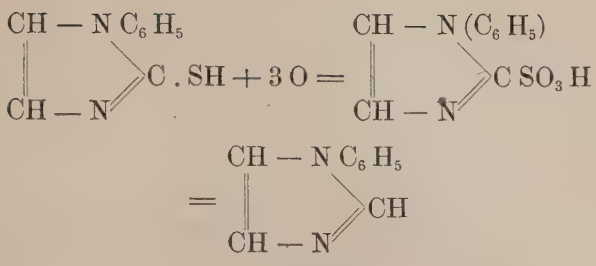


Acetalylphenylthioharnstoff



(ν) Phenylimidazol-(μ)-mercaptan

[12]) A. Wohl und W. Marckwald, Ber. XXII. 568 und 1353.



ν-Phenylimidazol.

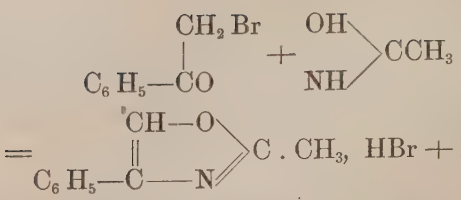
Zu der Klasse der Imidazole sind vermutlich auch die zahlreichen Abkömmlinge des Glyoxalins zu rechnen, eine Ansicht, welche zuerst von Japp[13]) ausgesprochen, von Wallach[14]) aber bestritten wurde. Durch die Untersuchungen von Wohl und Marckwald scheint sich jedoch die Annahme Japps zu bestätigen. So erwies sich z. B. das von Wohl und Marckwald auf oben beschriebenem Wege erhaltene ν-Methylimidazol, welches unstreitig als ein Imidazolderivat aufgefasst werden muss, als identisch mit dem aus Glyoxalin und Methyljodid erhaltenen Methylglyoxalin.

Die aliphatischen Oxazole wurden zuerst von Blümlein[15]) und Lewy[16]) dargestellt, als solche aber noch nicht erkannt; so erhielten die Beiden beispielsweise aus Acetamid und Monobromacetophenon eine Anhydrobase, von der Hantzsch[17]) später nachwies, dass sie Phenylmethyloxazol sei.

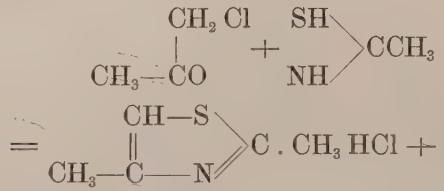
Die Reaktionsgleichung lässt sich folgendermassen schreiben:

---

[13]) Japp, Ber. d. D. Chem. Ges. XV. 2410.
[14]) Wallach, Liebigs Annalen 214. 325.
[15]) Blümlein, Ber. d. D. Chem. Ges. XVII. 2578.
[16]) Lewy, Ber. XXI. 924 und 2192.
[17]) Hantzsch, Ber. XXI. 942.

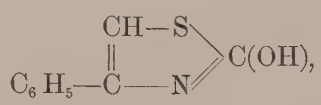


Ganz allgemein entstehen die Oxazole durch Einwirkung von Säureamiden auf α-halogenesierte Ketone oder Aldehyde. Wendet man statt der Säureamide Thiamide an, so gelangt man zu den Thiazolen. Aus Monochloraceton[18]) und Thiacetamid ist auf diesem Wege das (α, μ)-Dimethylthiazol nach folgender Gleichung entstanden:



Unter den zahlreichen Abkömmlingen sind die Oxy- und Amidokörper bemerkenswert, weil sie zur Darstellung der freien Thiazole dienen können.

Die ersteren entstehen nach Arapides[19]) durch Umlagerung von α-Rhodanketonen oder Rhodanaldehyden. So erhielt er z. B. aus Sulfocyanacetophenon beim Kochen mit Salzsäure das α-Phenyl-μ-oxythiazol,



aus welchem durch Erhitzen mit Zinkstaub das α-Phenylthiazol dargestellt werden konnte.

---

[18]) Hantzsch, Liebigs Annalen 250. 257.
[19]) Arapides, Liebigs Annalen 249, 7.

Ebenso lassen sich die freien Thiazole aus ihren Amidoverbindungen, den Thiazylaminen, gewinnen, die bei der Einwirkung von Thioharnstoffen auf α-Halogenketone resp. Aldehyde[20]) auftreten. Diese Thiazylamine gaben beim Diazotieren und darauf folgender Zersetzung mit Alkohol die freien Thiazole[21]).

Schliesslich sind noch die Selenazole zu erwähnen. Sie entstehen nach G. Hofmann[22]) bei der Einwirkung von Selenharnstoff oder Selenbenzamid auf Halogenketone.

Von den Isoverbindungen sind bisher nur diejenigen bekannt geworden, welche die Imidgruppe oder Sauerstoff enthalten: zu den Imidokörpern gehören die Derivate des Pyrazols; die sauerstoffhaltigen Körper sind zuerst von Claisen und Lowman[23]) durch Einwirkung von Hydroxylamin auf β-Diketone erhalten worden.

Denkt man sich nun in den aliphatischen Azolen 1 resp. 2 doppelte Bindungen durch Wasserstoffzufuhr in einfache verwandelt, so gelangt man zu Di- und Tetrahydroprodukten, von denen nur die ersteren, welche mit der vorliegenden Arbeit in engem Zusammenhang stehen, besprochen werden sollen.

Diese Dihydroverbindungen bezeichnet man als Azoline; die erste Klasse derselben bilden die Imidazoline, von welchen echte und Isimidazoline bekannt sind. Die letzteren stellen die Abkömmlinge des Pyrazolins dar, die ersteren wurden zuerst von Hofmann[24]) bei der Einwirkung von Diaminen der Fett-

---

[20]) Traumann, Liebigs Annalen 249. 31.

[21]) Popp, Liebigs Annalen 250. 273.

[22]) G. Hofmann, Ber. d. D. Chem. Ges. XXII. c. 259 und Ann. 250, pag. 294.

[23]) L. Claisen und O. Lowman, Ber. d. D. Chem. Ges. XXI. 1149.

[24]) Hofmann, Ber. d. D. Chem. Ges. XXI. 2332.

reihe auf Essigsäureanhydrid erhalten, während frühere von Mason[25]) und Anderen in dieser Richtung angestellte Versuche erfolglos gewesen waren.

Bei Anwendung von Aethylendiamin entstand zunächst die Diacetylverbindung, welche sich durch Hitze in das essigsaure Aethylenäthenyldiamin oder (μ)-Methylimidazolin umlagert.

$$\begin{array}{l} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2NH_2 \end{array} + 2\,C_2H_3O\,(OH) = \begin{array}{l} CH_2NH\,.\,C_2H_3O \\ | \\ CH_2NH\,.\,C_2H_3O \end{array} + 2\,H_2O.$$

$$\begin{array}{l} CH_2NH\,C_2H_3O \\ | \\ CH_2NH\,C_2H_3O \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 - NH \\ \uparrow \\ CH_2 - N \end{array} \Big\rangle C\,.\,CH_3\,.\,C_2H_4O_2.$$

Weitere Untersuchungen, die mit anderen Aminen, wie z. B. mit Trimethylendiamin, angestellt wurden, führten ebenfalls zum gewünschten Resultate.

Die zweite Gruppe der Dihydroverbindungen bilden die Oxazoline.

Sie wurden zuerst von Gabriel[26]) aufgefunden, später in Gemeinschaft mit Heymann[27]) weiter untersucht.

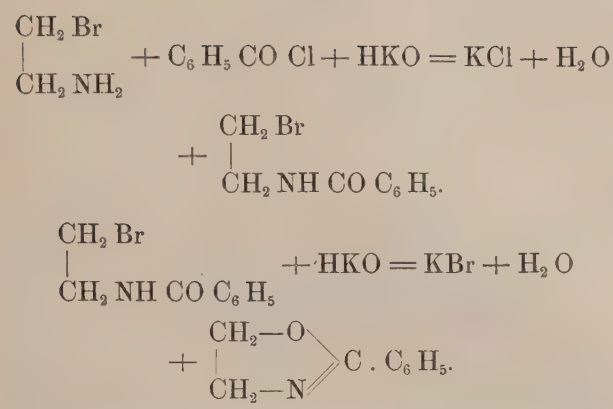
Sie entstehen durch Einwirkung von Säurechlorid und Alkali auf bromierte Amine der Fettreihe. Die dabei zunächst entstandenen Körper, wie z. B. das aus Bromäthylamin und Benzoylchlorid erhaltene Bromäthylbenzamid, sind mehr oder weniger beständig und lassen sich durch Erwärmen mit Alkali in Oxazolinbasen überführen, wobei die Reaktion nach folgenden Gleichungen verläuft:

---

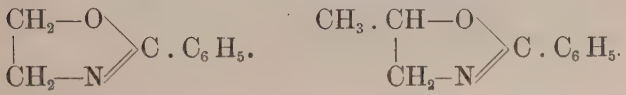
[25]) Mason, Inaug.-Diss. 1880.

[26]) Gabriel, Ber. d. D. Chem. Ges. XXII. 2220.

[27]) Gabriel und Heymann, Ber. XXIII. 2493.



Die bisher bekannt gewordenen Oxazolinbasen sind das Methyloxazolin, welches nur in Form seines Pikrats analysiert wurde, ferner die aus dem Bromäthylamin, sowie β-Brompropylamin durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Kalilauge erhaltenen Basen, das (μ)-Phenyloxazolin und (β, μ)-Methylphenyloxazolin.

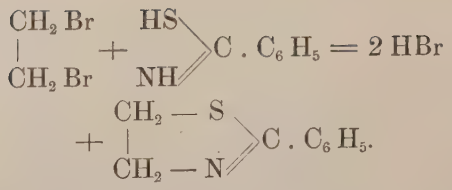


Inzwischen ist es, wie der experimentelle Teil zeigen wird, gelungen, noch weitere Abkömmlinge dieser Reihe aufzufinden.

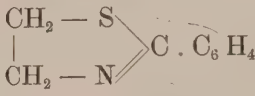
Auch von Thiazolinen sind bis jetzt nur die echten bekannt geworden. Sie werden erhalten, wenn man Thiamide mit Alkylenbromiden erhitzt. Auf diesem Wege stellten zuerst Gabriel und Heymann[28]) z. B. aus Äthylenbromid und Thiobenzamid das (μ)-Phenylthiazolin dar.

---

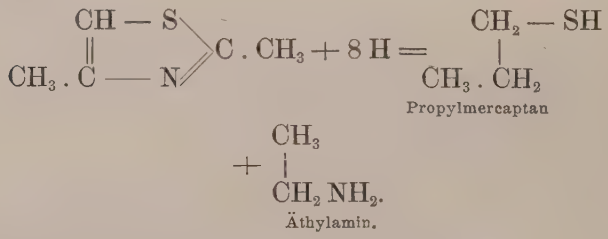
[28]) Heymann, Diss. 1891.



Bei der Einwirkung von Äthylenbromid auf o-Toluylthiamid entstand das (μ, o)-Tolylthiazolin u. d. m.



In neuester Zeit sind dann noch vergebliche Versuche von Schatzmann[29]) angestellt worden, um von den Azolen direkt zu den Azolinen zu gelangen. Während nämlich das Phenylmethylthiazol gegen Reduktionsmittel sich als sehr beständig erwies, wirkte zwar Natrium auf Dimethylthiazol in Alkohol ein, doch verlief die Reaktion nicht in der gewünschten Weise; es wurde vielmehr der Thiazolring vollständig im Sinne folgender Gleichung gespalten:



[29]) Schatzmann, Liebigs Annalen d. Chemie 261. 1.

Experimenteller Teil.

Nachdem man an einigen bromalkylierten Abkömmlingen der Dithiocarbaminsäure, der Kohlensäure sowie der Thiokohlensäure eigentümliche Umlagerungen beobachtet hatte, wie z. B. die der Bromäthyldithiocarbaminsäure[1])

$$\begin{array}{l} CH_2\,Br \\ | \\ CH_2\,NH\,CSSH. \end{array}$$

in Mercaptothiazolin,

$$\begin{array}{l} CH_2—S \\ | \qquad\quad > C\,.\,SH + HBr, \\ CH_2—N \end{array}$$

ferner von Bromäthylharnstoff

$$\begin{array}{l} CH_2\,Br \\ | \\ CH_2\,NH\,CO\,NH_2 \end{array}$$

in Äthylen-ψ-harnstoff

$$\begin{array}{l} CH_2—O \\ | \qquad\quad > C : NH + HBr \\ CH_2—NH \end{array}$$

und von Bromäthylthioharnstoff

[1]) Gabriel, Ber. d. D. Chem. Ges. XXII. 1139.

$$\begin{array}{l} CH_2\,Br \\ | \\ CH_2\,NH\,CS\,NH_2, \end{array}$$

in Äthylen-ψ-thioharnstoff

$$\begin{array}{l} CH_2\text{—}S \\ | \quad\quad \diagdown \\ CH_2\text{—}NH \diagup \end{array} C : NH + HBr$$

lag es nahe, zu untersuchen, ob auch andere Säurederivate von bromierten Alkylaminen einer ähnlichen Umlagerung fähig sein würden. Die ersten von Gabriel[2]) angestellten Versuche hatten ergeben, dass aus dem (nicht isolierten) Bromäthylacetamid in der That eine Oxazolinbase, wenn auch nur in geringer Menge, erhalten werden konnte. Sie war das erwartete μ-Methyloxazolin.

$$\begin{array}{l} CH_2 - O \\ | \quad\quad \diagdown \\ CH_2 - N \diagup\!\!\diagup \end{array} C\,.\,CH_3.$$

Wegen der mangelhaften Ausbeute wurde nur das Pikrat dieses Körpers analysiert.

Die weiteren Untersuchungen, die mit β-Bromäthylamin und Benzoylchlorid angestellt wurden, zeigten, dass sich zwar das Bromäthylbenzamid leicht darstellen lasse, aber in das zugehörige Oxazolin nicht überzuführen sei.

Die späteren Arbeiten von Gabriel und Heymann[3]) haben dann auch für das Bromäthylbenzamid die vermutete Umlagerung nachweisen können, ebenso für das von Hirsch[4]) beschriebene β-Brompropylbenzamid.

So entstanden das (μ)-Phenyloxalin und (β, μ)-Methylphenyloxalin.

---

[2]) Gabriel, Ber. d. D. Chem. Ges. XXII. 2220.

[3]) Gabriel und Heymann, Ber. d. D. Chem. Ges. XXIII. 2493.

[4]) Hirsch, Ber. d. D. Chem. Ges. XXIII. 964.

Es war nun von Interesse, zu erfahren, ob auch Säurederivate des γ-Brompropylamins sich eben so verhielten, in welchem Falle man zu Körpern gelangen würde, die noch ein Kohlenstoffatom mehr im Ring besitzen müssten, als diejenigen Oxazoline, welche aus den Bromäthyl- und β-Brompropylverbindungen erhalten wurden.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Gabriel habe ich die weitere Untersuchung der Oxazolinbasen unternommen.

Wie die vòrliegende Arbeit zeigt, ist es in der That gelungen, auch aus dem γ-Brompropylamin durch Einwirkung von Säurechloriden und Alkali Oxazoline darzustellen. Es wurden die Versuche nicht nur mit Benzoylchlorid, sondern auch mit anderen Säurechloriden angestellt und im Anschluss hieran das Verhalten der letzteren auch zu dem Bromäthylamin und β-Brompropylamin näher untersucht. Alle hierbei entstandenen Verbindungen liessen sich in Oxazoline überführen.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf γ-Brompropylamin.

Das zu der Reaktion nötige γ-Brompropylaminbromhydrat wurde nach den Angaben von Gabriel und Weiner[5]) hergestellt. Sie erhielten aus Trimethylenbromid und Phtalimidkalium zuerst das γ-Brompropylphtalimid, welches durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure unter Abspaltung von Phtalsäure in das Bromhydrat des γ-Brompropylamins übergeht.

Letzteres wird, um es von dem bei dem Prozess stets auftretenden Trimethylendiaminsalz zu trennen, in absolutem Alkohol gelöst und bleibt dann beim Eindampfen auf dem Wasserbade als hellbraune krümelige Masse zurück. Dieselbe ist für die vorliegenden Untersuchungen hinlänglich rein.

---

[5]) Gabriel und Weiner, Ber. d. D. Chem. Ges. XXI. 2669.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf γ-Brompropylamin führt zum

γ-Brompropylbenzamid

$$CH_2 < \begin{matrix} CH_2\,Br \\ CH_2\,NH\,CO\,C_6\,H_5 \end{matrix}.$$

Zu seiner Darstellung löst man 1 Mol. (5 g) γ-Brompropylaminbromhydrat in Wasser auf, setzt 2 Mol. (ca. 46 ccm) Normalnatronlauge und 1 Mol. (3,1 g) Benzoylchlorid hinzu. Schon nach kurzem Umschütteln scheidet sich ein weisses krystallinisches Produkt ab, welches man mit etwas verdünnter Natronlauge so lange verreibt, bis jeder Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, dann trocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Beim Abkühlen schiesst die Verbindung in weissen büschelförmig gruppierten Nadeln vom Schmelzpunkt 62° an.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen.

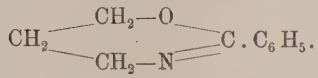
I. 0,203 g Substanz, 10,2 ccm N bei $t = 14{,}5°$ und 758 mm Druck.

II. 0,183 g Substanz, 0,141 g Ag Br.

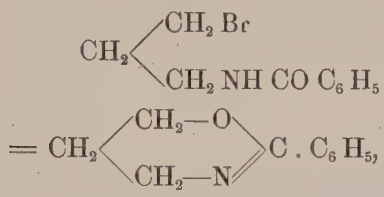
Berechnet für $C_{10}H_{12}NOBr$		Gefunden I.	II.
N	5,78	5,91	— pCt.
Br	33,06	—	32,78 -

Dies Benzamid ist nicht sehr beständig; schon nach mehrwöchentlichem Stehen erleidet es eine Veränderung; die Krystalle zerfliessen, lösen sich jetzt zum Teil in kaltem Wasser und sind in das Bromhydrat eines Oxazolins übergegangen, aus dem Natronlauge die freie Base ausscheidet. Dieselbe erwies sich der Analyse zufolge als

Phenylpentoxazolin[6])



Dieser Körper kann bequem in der Weise erhalten werden, dass man das Benzamid schnell in heissem Wasser unter Umschütteln löst. Hierbei lagert es sich zum Teil im Sinne folgender Gleichung um.



Man zersetzt nun die entstandene Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes mit Alkali und treibt die freie Base, um sie zu reinigen, mit Wasserdampf über.

Das Destillat wird nun mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein schwach gelblich gefärbtes Öl von chinolinartigem Geruch und beissendem Geschmack zurück, das in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich ist.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

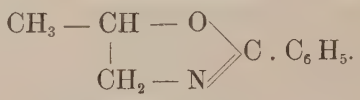
I. 0,1845 g Substanz, 0,115 g H_2O, 0,502 g CO_2.

II. 0,1865 g Substanz, 14,5 ccm N, $t = 20°$, Barometerstand = 753 mm.

Ber. für $C_{10}H_{11}NO$		Gefunden I.	II.	
C.	74,53	74,20	—	pCt.
H.	6,83	6,94	—	-
N.	8,70	—	8,77	-

[6]) Vergleiche über Nomenclatur ähnlicher Körper. Traumann, Annalen 249. 34 u. f. und Krekeler, Ber. d. D. Chem. Ges. XIX. 3266.

Unter gewöhnlichem Luftdruck ist diese Base nicht unzersetzt destillierbar, sie ist also unbeständiger in dieser Beziehung, als das von Gabriel und Heymann[7]) beschriebene isomere (β, μ)-Methylphenyloxazolin.



Man erhält nur etwa 25 pCt. der Theorie.

Sie ist eine scharf ausgesprochene Base und liefert eine Reihe gut krystallisierender Salze, von denen das Pikrat und Chloroplatinat analysiert wurden.

Das Pikrat $C_{10}H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ fällt aus der chlorwasserstoffsauren Lösung des Oxazolins auf Zusatz von Pikrinsäure in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 151° aus.

Analyse. I. 0,2045 g Substanz ergab 0,0748 g H_2O und 0,3705 g CO_2.

II. 0,199 g Substanz ergab 25,2 ccm N bei t = 15° und 750 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O_8$		Gefunden	
		I.	II.
C.	49,23	49,41	— pCt.
H.	3,59	4,06	— -
N.	14,32	—	14,68 -

Das Chloroplatinat besteht aus orangegelben flachen Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind und bei 185° unter gänzlicher Zersetzung zu einem braunschwarzen Schaum schmelzen.

Analyse. 0,413 g Substanz lieferte 0,110 g Pt.

Berechnet für $(C_{10}H_{11}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	26,54	26,63 pCt.

[7]) Gabriel und Heymann, Ber. d. D. Chem. Ges. XXIII. 2499.

Das Bichromat scheidet sich auf Zusatz von Kaliumbichromat als ein gelbrotes Öl ab, das nach wenigen Stunden zu orangefarbigen Nadeln erstarrt.

Das Ferrocyanid erscheint auf Zusatz von Kaliumferrocyanid als gelbgrüner krystallinischer Niederschlag, der in heissem Wasser leicht löslich ist.

Während die Salze des Phenylthiazolins[8]) unzersetzt eingedampft werden können, ist dies bei denen der Oxazoline nicht möglich. Man erhält, je nachdem man genau molekulare Mengen oder einen Überschuss von Säure anwendet, verschiedene Verbindungen.

Löst man nämlich die freie Base in überschüssiger Bromwasserstoffsäure auf und dampft zur Trockne, so bleibt ein bald erstarrender Syrup zurück, der, mit kaltem Wasser zerrieben, einen Rückstand lässt, welcher aus Benzol in Nädelchen vom Schmelzpunkt 62° anschiesst. Dieser Körper erwies sich als γ-Brompropylbenzamid (welches zur Darstellung des Oxazolins als Ausgangsmaterial gedient hatte). Der Prozess muss also nach folgender Gleichung verlaufen sein:

$$CH_2\begin{cases} CH_2 - O \\ CH_2 - N \end{cases} C \cdot C_6H_5 \cdot HBr$$

$$= CH_2\begin{cases} CH_2\,Br \\ CH_2\,NH\,CO\,C_6H_5. \end{cases}$$

Eine ganz analoge Einwirkung übte überschüssige Salzsäure aus; man gelangte auf diesem Wege zu dem

γ-Chlorpropylbenzamid

$$CH_2<\begin{matrix} CH_2\,Cl \\ CH_2\,NH\,CO\,C_6H_5. \end{matrix}$$

Zu dem Zwecke wurde 1 g des Oxazolins mit 3 g concentrierter Salzsäure (spec. Gew. 1,19) auf dem

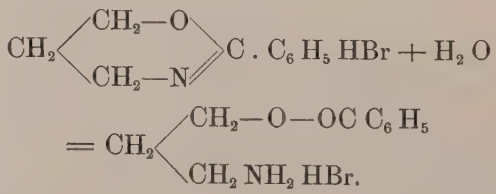
[8]) Heymann, Inaug.-Diss. 1891.

Wasserbade eingedampft. Der zurückbleibende, bald zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrende Syrup, lieferte, mit kaltem Wasser behandelt, einen Rückstand (ca. 0,6 g), der aus siedendem Ligroin, worin die Verbindung sehr schwer löslich ist, in zarten Nadeln vom Schmelzpunkt 56—57° erhalten werden konnte. Dieselben sind in Alkohol, Essigsäureäthylester, Benzol und heissem Wasser sehr leicht löslich. Aus der wässrigen Lösung krystallisieren sie auch zum Teil wieder heraus, wenn man nur kurze Zeit erhitzt hat. Der Chlorkörper ist also weit beständiger als die Bromverbindung, die sofort beim Erhitzen mit Wasser eine gänzliche Zersetzung erleidet.

Analyse. 0,1939 g Substanz ergab 0,1416 g Ag Cl.

Ber. für $C_{10}H_{12}NOCl$	Gefunden
Cl 17,97	18,05 pCt.

Dampft man dagegen 1 Mol. des Phenylpentoxazolins mit genau 1 Mol. Bromwasserstoffsäure ein, so nimmt das Bromhydrat 1 Mol. Wasser auf und geht nach der Gleichung:



über in

Bromwasserstoffsaures γ-Amidopropylbenzoat.

Man kann dieses Salz noch auf einem bequemeren Wege erhalten, wenn man γ-Brompropylbenzamid in siedendem Wasser löst und dann so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr ein schwer lösliches Bichromat giebt. Man lässt nun erkalten, filtriert eine geringe Menge Benzoësäure ab, welche von einer tiefer gehenden

Zersetzung herrührt, und dampft vorsichtig ein. Es hinterbleibt ein bald erstarrender Syrup; derselbe wird in wenig Eisessig gelöst und scheidet dann auf Zusatz von etwa dem 10—15fachen Volumen Essigester ein weisses Krystallpulver ab, welches bei 134—135° unter vorangehendem Erweichen schmilzt. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, sehr schwer dagegen in Ligroin.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen.

I. 0,2000 g Substanz, 0,098 g H_2O, 0,337 g CO_2.
II. 0,1958 g Substanz, 0,141 g Ag Br.

Berechnet für $C_{10}H_{14}NO_2Br$		Gefunden I.	II.	
C	46,15	45,95	—	pCt.
H	5,38	5,45	—	-
Br	30,77	—	30,64	-

Das freie γ-Amidopropylbenzoat scheidet sich auf Zusatz von starker Natronlauge als farbloses Öl ab, das in Wasser sehr leicht löslich ist.

Es liefert gut krystallisierte Salze.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 177—178°.

Analyse. 0,179 g Substanz ergab 21,5 ccm N bei t = 18° und 767 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_2 . C_6H_3N_3O_7$		Gefunden	
N	13,73	14,06	pCt.

Das Chlorplatinat wird erhalten, wenn man das bromwasserstoffsaure Salz mit einem Überschuss an Ag Cl schüttelt, vom Ag Br abfiltriert und die klare Lösung mit Platinchlorid versetzt; dadurch scheidet sich der Körper in gelbroten Nadeln ab, die bei 208—209° zu einem braunschwarzen Schaum schmelzen.

Analyse. 0,429 g Substanz ergab 0,1 g Pt.

Berechnet für $(C_{10}H_{13}NO_2 . HCl)_2 PtCl_4$	Gefunden
Pt 23,04	23,31 pCt.

Es wurde nun versucht, durch Erhitzen des γ-Brompropylbenzamids mit starker Kalilauge das der β-Verbindung[9]) entsprechende γ-Oxypropylbenzamid

$$CH_2(OH) — CH_2 — CH_2 NH CO C_6 H_5$$

darzustellen. Es gelang dies jedoch nicht. Das nach dem vollständigen Abdampfen auf dem Wasserbade rückständige Produkt liess, in wenig kaltem Wasser gelöst, ein Öl zurück, welches sich als Phenylpentoxazolin erwies.

Einwirkung von m-Nitrobenzoylchlorid auf Bromäthylamin.

Das hierzu erforderliche Bromäthylamin wurde nach den Angaben von Gabriel[10]) aus Äthylenbromid und Phtalimidkalium gewonnen. Das zunächst entstandene Bromäthylphtalimid wird durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure gespalten und geht in Bromäthylaminbromhydrat über. Letzteres kann leicht von dem stets in geringer Menge auftretenden alkoholunlöslichen Äthylendiaminsalz durch absoluten Alkohol befreit werden und bleibt dann beim Eindampfen auf dem Wasserbade als hellgraue Masse zurück, die ich für meine Untersuchungen ohne weitere Reinigung zur Anwendung gebracht habe.

Es wurden nun 1 Mol. (4,6 g) geschmolzenes m-Nitrobenzoylchlorid mit einem Gemisch von 1 Mol. (5 g) Bromäthylaminbromhydrat nebst 2 Mol. (ca. 48 ccm) Normalnatron bei gelinder Erwärmung auf etwa 35—40° heftig durchgeschüttelt.

---

[9]) Hirsch, Ber. d. D. Chem. Ges. XXIII. 970.

[10]) Gabriel, Ber. d. D. Chem. Ges. XX. 2226 und XXI. 566.

Das bei diesem Versuche, der mit möglichst grosser Schnelligkeit ausgeführt werden muss, abgeschiedene feste Produkt wird sorgfältig zerkleinert und mit verdünntem Alkali in der Kälte einige Zeit digeriert, um das stets in geringer Menge unzersetzt gebliebene Säurechlorid zu entfernen. Der Rückstand schiesst aus Benzol in Nadeln vom Schmelzpunkt 116—117° an. Der Körper ist das erwartete

β-Bromäthyl-m-nitrobenzamid

$$\begin{array}{l} CH_2\,Br \\ | \\ CH_2\,NH\,CO\,C_6\,H_4(NO_2) \end{array}$$

wie durch die Analysen bestätigt wurde; dieselben ergaben folgende Zahlen.

I. 0,2004 gr Substanz, 18,5 ccm N bei t = 15° und 758 mm Druck.

II. 0,2037 g Substanz, 0,1411 g Ag Br.

Berechnet für $C_9\,H_9\,N_2\,O_3\,Br$		Gefunden I.	II.
N	10,26	10,53	— pCt.
Br	29,30	—	29,47 -

In kaltem Wasser ist die Verbindung fast unlöslich, beim Erwärmen dagegen löst sie sich allmählich unter vollständiger Zersetzung. Gegen Alkali ist das Amid in der Kälte sehr beständig, erhitzt man es aber, so entsteht eine Base, das

(μ, m-) Nitrophenyloxazolin

$$\begin{array}{l} CH_2—O \\ | \\ CH_2—N \end{array} \!\!> C\,.\,C_6\,H_4\,(NO_2).$$

Doch lieferte diese Methode nur eine ganz geringe Ausbeute. Auf einem weit besseren Wege wurde dieses Oxazolin erhalten, wenn man das Bromäthyl-m-nitrobenzamid mit wenig Alkohol kurze Zeit erhitzte, dann

die berechnete Menge an alkoholischem Kali zugab und noch einmal aufkochte. Da diese Base schwer mit Wasserdampf flüchtig ist, so empfiehlt es sich, sie aus ihrer alkoholischen Lösung mit Wasser zu fällen. Dabei scheidet sie sich in krystallinischen Flocken ab, die man in Salzsäure auflöst und nach dem Filtrieren mit Ammoniak wieder abscheidet.

Aus Wasser und verdünntem Alkohol wird sie in bis 1 cm langen rechtwinkligen, schmalen Blättchen erhalten, die Silberglanz besitzen; aus Aether schiesst sie in Nadeln vom Schmelzpunkt $118^1/_2$—$119^1/_2{}^0$ an.

Die Ausbeute betrug etwa 80 pCt. der Theorie.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen.

I. 0,2106 g Substanz, 0,0835 g H_2O, 0,4331 g CO_2.
II. 0,2086 g Substanz, 26,5 ccm N bei $t = 16^0$ und 756 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_9H_8N_2O_3$		Gefunden I.	II.
C	56,25	56,08	— pCt.
H	4,16	4,41	— -
N	14,58	—	14,79 -

Sie liefert gut krystallisierende, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Salze.

Das Pikrat krystallisiert wasserfrei in gelben Nädelchen und schmilzt bei 145—146° zu einer rotgelben Flüssigkeit.

Analyse. 0,1936 g Substanz lieferte 20,2 ccm N bei $t = 15^0$ und 758 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_{11}N_5O_{10}$	Gefunden
N 16,63	16,96 pCt.

Das Chloroplatinat bildet orangegelbe Nadeln, die bei 195° zu einem braunschwarzen Schaum schmelzen.

Analyse. 0,4332 g Substanz ergab 0,1065 g Pt.

Berechnet für $(C_9 H_8 N_2 O_3 . HCl)_2 Pt Cl_4$	Gefunden
Pt 24,46	24,58 pCt.

Das Bichromat fällt auf Zusatz von bichromsaurem Kali als gelbrote Emulsion aus, die auch nach längerem Stehen in der Winterkälte nicht erstarrt.

Das Ferrocyanat ist ein gelbgrünes krystallinisches Pulver.

Ehe ich nun zur Einwirkung des m-Nitrobenzoylchlorids auf das β-Brompropylaminbromhydrat eingehe, möchte ich über die Reindarstellung des letzteren einige Beobachtungen mitteilen.

Dasselbe wurde bereits von Gabriel und Weiner[11]) flüchtig beschrieben. Sie hatten es erhalten, als sie wässriges Allylamin mit Bromwasserstoffsäure übersättigt auf dem Wasserbade eindampften. Der Rückstand, ein über Schwefelsäure bald erstarrender Syrup, der äusserst hygroskopisch war, wurde mit rauchender Bromwasserstoffsäure in ein Rohr eingeschlossen und 2 Stunden lang auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt gab beim Eindampfen eine braune krümelige Masse, die ebenfalls stark Wasser anzog und aus welcher von Gabriel und Weiner das Pikrat (Schmelzpunkt 154°) der bromirten Base dargestellt worden ist.

Um das β-Brompropylaminbromhydrat rein darzustellen, habe ich die erwähnte krümliche Masse in sehr wenig heissem Eisessig gelöst. Nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator, schied sich auf Zusatz eines Krystalls ein rein weisses Pulver ab, welches auf Thon gestrichen, dann über conc. $H_2 SO_4$ und festem Kalihydrat im luftleeren Raum mehrere Tage getrocknet wurde und bei 156° schmolz.

---

[11]) Gabriel und Weiner, Ber. d. D. Chem. Ges. XXI. 2674.

Eine Analyse ergab folgende Zahlen.
0,193 g Substanz, 0,332 g Ag Br.

Ber. für $C_3H_9NBr_2$	Gefunden
Br 73,07	73,19 pCt.

Einwirkung von m-Nitrobenzoylchlorid auf β-Brompropylamin.

Ähnlich wie aus der Äthylbase erhält man aus 1 Mol. (5 g) β-Brompropylaminbromhydrat, 2 Mol. (ca. 46 ccm) Normalnatronlauge und 1 Mol. (4,2 g) m-Nitrobenzoylchlorid beim Umschütteln unter gelinder Erwärmung ein festes Produkt, welches von eingeschlossenem Säurechlorid befreit und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert wird. Es bildet kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 84—85 und erwies sich als

β-Brompropyl-m-nitrobenzamid.

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_2\,NH\,CO\,C_6H_4(NO_2).}{\overset{\displaystyle CH\,Br}{|}}$$

Die Analysen ergaben folgende Zahlen.

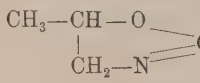
I. 0,1835 g Substanz, 0,12 g Ag Br.

II. 0,199 g Substanz, 17 ccm N bei $t = 16^0$ und 760 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{10}H_{11}N_2O_3Br$	Gefunden I.	Gefunden II.
Br 27,88	27,83	— pCt.
N 9,76	—	9,99 -

Durch Erhitzen mit Alkohol und Zersetzen mit Alkali kann aus diesem Körper eine Base dargestellt werden, welche aus Wasser oder verdünntem Alkohol in langen, tafelförmigen, silberglänzenden Blättchen aus Äther in Nadeln vom Schmelzpunkt 85—86° anschiesst. Sie ist schwer mit Wasserdampf flüchtig und bildet der Analyse zufolge das

(β, μ)-Methyl-m-nitrophenyloxazolin



Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2013 g Substanz, 0,0954 g H_2O, 0,429 g CO_2.
II. 0,2023 g Substanz, 24 ccm N bei $t = 17^0$ und 758 mm Barometerdruck.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_3$		Gefunden I.	II.	
C	58,25	58,12	—	pCt.
H	4,85	5,26	—	-
N	13,59	—	13,77	-

Von ihren Salzen wurde das pikrinsaure und das Platinchloriddoppelsalz näher untersucht.

Das Pikrat krystallisiert wasserfrei in gelben Nadeln und schmilzt bei 152—153°.

Analyse. 0,2035 g Substanz ergab 28,5 ccm N bei $t = 16^0$ und 758 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_{13}N_5O_{10}$	Gefunden
N 16,09	16,34 pCt.

Das Chloroplatinat bildet gelbrote quadratische flache Krystalle. Es ist fast unlöslich in Alkohol und Äther und schmilzt bei 195—196° zu einem braunschwarzen Schaum.

Analyse. 0,2735 g Substanz ergab 0,0648 gr Pt.

Berechnet für $(C_{10}H_{10}N_2O_3 . HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 23,66	23,69 pCt.

Das Bichromat ist ein nicht erstarrendes Öl und das Ferrocyanat fällt in gelbgrünen Nädelchen aus.

Einwirkung von m-Nitrobenzoylchlorid auf γ-Brompropylamin.

Nach demselben Verfahren, wie es auf Seite 30 angegeben ist, erhält man aus γ-Brompropylaminbromhydrat, Natronlauge und m-Nitrobenzoylchlorid das

γ-Brompropyl-m-nitrobenzamid

$$CH_2 < \begin{matrix} CH_2\,Br \\ CH_2\,NH\,CO\,C_6\,H_4\,(NO_2), \end{matrix}$$

welches aus Benzol oder Chloroform in büschelförmig gruppierten Nadeln vom Schmelzpunkt 89—90° anschiesst.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen.

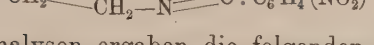
I. 0,1985 g Substanz, 17,2 ccm N bei t = 18° und 750 mm Druck.

II. 0,169 g Substanz, 0,1095 g Ag Br.

Berechnet für $C_{10}\,H_{11}\,N_2\,O_3$		Gefunden I.		II.	
N	9,76	9,91		—	pCt.
Br	27,88	—		27,57	-

In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, löst sich beim Erhitzen langsam unter Zersetzung. Mit Alkohol erwärmt geht es analog der β-Verbindung in das Bromhydrat eines Oxazolins über, welches durch Natronlauge ausgeschieden wird. Dasselbe ist ebenfalls schwer mit Wasserdämpfen flüchtig. Man fällt es daher am vorteilhaftesten aus seiner alkoholischen Lösung mit Wasser und reinigt die Base ebenso, wie es bei der isomeren Verbindung angegeben worden ist. Aus Äther krystallisiert sie in zarten Nadeln, aus Wasser oder verdünntem Alkohol in silberglänzenden langen tafelförmigen Blättchen vom Schmelzpunkt 93—94°. Sie stellt das erwartete

(μ, m)-Nitrophenylpentoxazolin



dar. Die Analysen ergaben die folgenden Zahlen.

I. 0,196 g Substanz, 0,092 g H_2O, 0,4165 g CO_2.

II. 0,182 g Substanz, $21^3/_4$ ccm N bei $t = 17{,}5^0$ und 756 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_3$		Gefunden I.	II.
C	58,25	57,96	— pCt.
H	4,85	5,21	— -
N	13,59	—	13,85 -

Von ihren schwer löslichen Salzen krystallisiert das Pikrat wasserfrei in büschelförmig gruppierten, verzweigten Nadeln, welche bei 123—124° unter vorangehendem Erweichen schmelzen.

Analyse. 0,201 g Substanz ergab 28,5 ccm N bei $t = 19^0$ und 750 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{16}H_{13}N_5O_{10}$	Gefunden
N 16,09	16,15 pCt.

Das Platindoppelsalz bildet einen orangefarbigen krystallinischen Niederschlag. Bei 196° schmilzt es und verwandelt sich in einen braunschwarzen Schaum.

Analyse. 0,3 g Substanz lieferte 0,0715 g Pt.

Berechnet für $(C_{10}H_{10}N_2O_3 . HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 23,66	23,83 pCt.

Das Bichromat wird in orangeroten, eigentümlich geformten Blättchen erhalten. Schon über concentrierter Schwefelsäure zersetzt es sich allmählich, schneller beim gelinden Erwärmen. Eine Analyse ergab daher einen zu grossen Gehalt an Cr_2O_3.

Das Ferrocyanat fällt als gelbgrüne zarte Nädelchen aus.

Einwirkung von Phenylacetylchlorid auf β-Bromäthylamin.

Phenylacetylchlorid giebt, bei Anwesenheit von freiem Alkali, mit bromierten Alkylaminen zunächst die erwarteten Phenylacetamidverbindungen, die indessen nur schwierig rein erhalten werden konnten und aus denen durch weitere Einwirkung von Kalilauge Oxazolinbasen dargestellt wurden. Bei der zweiten Reaktion gelang es mir jedoch nicht, eine einigermassen leidliche Ausbeute zu erzielen, und musste, abgesehen von der Zersetzlichkeit dieser Basen, schon aus diesem Grunde von einer Reinigung derselben abgesehen werden.

Es wurde zunächst die Einwirkung von Phenylessigsäurechlorid auf Bromäthylamin untersucht.

Zu dem Zwecke löst man 1 Mol. (5 g) β-Bromäthylaminbromhydrat in Wasser auf, setzt 2 Mol. (49 ccm) Normalnatronlauge und 1 Mol. (3,7 g) Phenylacetylchlorid hinzu. Beim Umschütteln scheidet sich dann sofort das gesuchte

β-Bromäthylphenylacetamid

$$\begin{array}{l} CH_2\,Br \\ | \\ CH_2\,NH\,CO\,CH_2\,C_6H_5 \end{array}$$

in Form eines weissen krystallinischen Produkts ab, welches fein zertheilt und mit verdünnter Natronlauge einige Zeit gut durchgeschüttelt wird. Aus Benzol krystallisiert dann die Verbindung in büschelförmig gruppierten, gezackten Blättchen, die bei 84—85° unter kurz vorhergehender Sinterung schmelzen. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

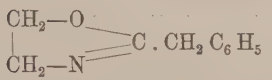
I. 0,2178 g Substanz, 11 ccm N bei t = 12° und 762 mm Druck.

II. 0,2032 g Substanz, 0,1583 g Ag Br.

Berechnet für $C_{10}H_{12}NOBr$		Gefunden I.	II.	
N	5,79	6,10	—	pCt.
Br	33,06	—	33,12	-

In Chloroform, Alkohol und Essigester ist der Körper sehr leicht löslich, ebenso in heissem Wasser. Setzt man nun direkt nach erfolgter Lösung in heissem Wasser Natronlauge hinzu und treibt mit Dampf über, so geht in das Destillat ein Öl, das, der Theorie und Analogie mit den später zu beschreibenden Verbindungen zufolge das

μ-Benzyloxazolin



darstellt. Dieser Körper kann auch aus dem Phenylacetamid durch Erhitzen mit alkoholischem Kali und Abblasen mit Dampf erhalten werden. Das Destillat wird nun mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren im Vacuum bleibt ein fast farbloses Öl von intensivem Geruch und Geschmack zurück, das in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich ist.

Von einer Analyse musste wegen der Kostspieligkeit des Materials und der minimalen Ausbeute Abstand genommen werden.

Von den Salzen dieser Base wurde nur das Pikrat analysiert; dasselbe schmilzt bei 130—131° unter vorangehender Sinterung. Eine Analyse ergab folgende Zahlen.

0,2002 g Substanz, 0,3595 g CO_2, 0,0672 g H_2O.

Ber. für $C_{10}H_{11}NO$		Gefunden	
C	49,23	48,98	pCt.
H	3,59	3,73	-

Während das Bromäthylphenylacetamid beim Erhitzen mit Wasser nur in geringer Menge zu dem brom-

wasserstoffsauren Benzyloxazolin umgelagert wird, erleidet der grösste Teil eine anderweitige Umsetzung. Um diese aufzuklären, wurde die Amidoverbindung in siedendem Wasser gelöst, dann etwa 10 Minuten lang heftig gekocht und schliesslich auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Dabei schied sich eine beträchtliche Menge Phenylessigsäure ab. Der Rückstand, in wenig Eisessig gelöst, gab auf Zusatz von vielem Essigester ein weisses Krystallpulver, das sich als ein Gemenge auswies. Es enthielt anscheinend Amidoäthylphenylacetatbromhydrat wahrscheinlich neben bromwasserstoffsaurem Oxäthylamin, da der Bromgehalt erheblich über dem für das erstgenannte Salz berechneten lag.

Ersteres konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden, da es ausserordentlich leicht Phenylessigsäure abspaltet. Die beiden folgenden Gleichungen veranschaulichen den Zerfall:

1. $$\begin{array}{l} CH_2\,Br \\ | \\ CH_2\,NH\,CO\,CH_2\,C_6\,H_5 \end{array} + H_2\,O$$

$$= \begin{array}{l} CH_2{-}O{-}OC\,CH_2\,C_6\,H_5 \\ | \\ CH_2{-}NH_2,\ HBr \end{array}$$

Bromhydrat des Amiddäthylphenylacetates.

2. $$\begin{array}{l} CH_2{-}O{-}OC\,CH_2\,C_6\,H_5 \\ | \\ CH_2\,NH_2{-}HBr \end{array} + H_2\,O$$

$$= C_6\,H_5\,CH_2\,COOH + \begin{array}{l} CH_2(OH) \\ | \\ CH_2\,NH_2\,HBr \end{array}$$

Oxäthylamin-Bromhydrat.

Es gelang nun wenigstens ein Salz des Amidoäthylphenylacetats rein darzustellen. Auf Zusatz von Pikrinsäure nämlich fällt pikrinsaures Amidoäthylphenylacetat

$C_{10}H_{13}NO_2 . C_6H_3N_3O_7$

aus, (während das Oxäthylaminsalz erst auf Zusatz von Natriumpikrat eine Fällung giebt).

Das Pikrat krystallisiert wasserfrei in kleinen Blättchen und schmilzt bei 137—138° unter vorangehendem Erweichen.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2104 g Substanz, 0,0773 g H_2O, 0,3603 g CO_2.
II. 0,2052 g Substanz, 24,4 ccm N bei t = 15,5° und 771 mm Druck.

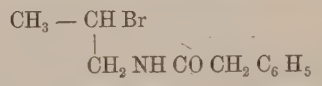
Berechnet für $C_{16}H_{16}N_4O_9$		Gefunden I.	II.	
C	47,06	46,74	—	pCt.
H	3,92	4,09	—	-
N	13,73	—	14,15	-

Einwirkung von Phenylacetylchlorid auf β-Brompropylamin.

Phenylessigsäurechlorid reagiert auf β-Brompropylamin weit schwieriger, als auf das Amin der Äthylreihe. Es wurden 1 Mol. (10—10½ g) des Säurechlorids mit 1 Mol. (15 g) β-Brompropylaminbromhydrat und 2 Mol. Normalnatronlauge etwa 5—10 Minuten lang fortwährend heftig durchgeschüttelt. Dabei schied sich ein halbfestes, verschmiertes Produkt ab, das man nach Möglichkeit von eingeschlossener Natronlauge befreite und längere Zeit (mehrere Tage) auf porösem Thon trocknete. Der Rückstand wurde in viel siedendem Ligroin gelöst; nach einiger Zeit schied sich aus der Lösung ein Öl ab; die über demselben stehende fast klare Flüssigkeit wurde abgegossen und gab beim langsamen Verdunsten zarte Nädelchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel bei 45—46° schmolzen und zuvor erweichten.

Die Verbindung stellt das erwartete

β-Brompropylphenylacetamid



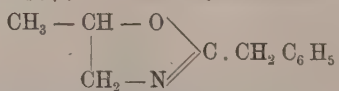
dar. Aus dem abgeschiedenen Öl kann durch wiederholtes Lösen in viel Ligroin noch eine beträchtliche Menge der gesuchten Verbindung erhalten werden. Eine Analyse lieferte folgende Zahlen.

0,2036 g Substanz, 0,1475 g Ag Br.

Berechnet für $C_{11} H_{14} NO Br$	Gefunden
Br 31,25	30,82 pCt.

Der vorliegende Körper ist ziemlich unbeständig; schon an der Luft erleidet er nach etwa zweiwöchentlichem Stehen eine Zersetzung. Die Krystalle sintern zu einem Syrup zusammen, der sich jetzt zum Teil in kaltem Wasser löst und ein schwer lösliches Pikrat, Chloroplatinat und Bichromat giebt. Auf Zusatz von Natronlauge zur Lösung scheidet sich eine ölige Base ab. Dieselbe kann auch erhalten werden, wenn man das Phenylacetamid mit wässrigem oder alkoholischem Kali (letzteres ist vorzuziehen) erhitzt und dann mit Dampf destilliert. Die übergehende Flüssigkeit wird mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdunsten des letzteren unter der Luftpumpe bleibt ein fast farbloses Öl von chinolinartigem Geruch und beissendem Geschmack zurück, das sich durch die Analyse als das erwartete

(β, μ)-Methylbenzyloxazolin



erwies. Von einer Reinigung der Base musste der geringen Ausbeute halber Abstand genommen werden, da

aus 40 g β-Propylaminbromhydrat 12 bis 15 g an reiner Phenylacetamidverbindung und aus dieser nur etwa 0,4 bis 0,5 g Oxazolin erhalten wurden.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen.

I. 0,2001 g Substanz, 0,5485 g CO_2 und 0,1435 g H_2O.

II. 0,1992 g Substanz, 13 ccm N bei $t = 14^0$ und 759 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO$		Gefunden I.	II.	
C	75,43	74,76	—	pCt.
H	7,43	7,94	—	"
N	8,0	—	7,69	"

Bei der Analyse des Pikrates wurden folgende Zahlen gefunden:

0,1945 g Substanz, 23,5 ccm N bei $t = 18^0$ und 760 mm Druck.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_4O_8$		Gefunden
N	13,86	13,97 pCt.

Das Chloroplatinat fällt als orangegelbes Krystallpulver aus, wenn man zu einer verdünnten Lösung der Base in Salzsäure Platinchlorid setzt. Bei zu schnellem Zusatz und in concentrierten Flüssigkeiten scheidet es sich als Öl ab, das erst allmählich fest wird. Die Krystalle schmelzen bei 200—201° zu einem braunschwarzen Schaum.

Das Bichromat ist eine gelbrote, selbst nach mehrwöchentlichem Stehen in der Winterkälte, nicht erstarrende Emulsion, das Ferrocyanat ein grünlich gelber, aus zarten Nadeln bestehender Niederschlag.

Einwirkung von Phenylacetylchlorid auf γ-Brompropylamin.

Die beim heftigen Schütteln von Phenylacetylchlorid, Alkali und γ-Brompropylaminbromhydrat nach

Verlauf von 5—10 Minuten erhaltene schmierige Masse wird auf Thon gestrichen und nach mehrtägigem Trocknen etwa 3—4 mal aus viel siedendem Ligroin umkrystallisiert. Man erhält dann zarte, büschelförmig gruppierte, weisse Nädelchen, die unter vorangehendem Erweichen bei 43—44° schmelzen. Sie sind das erwartete

γ-Brompropylphenylacetamid

$$CH_2 \begin{matrix} \nearrow CH_2\,Br \\ \searrow CH_2\,NH\,CO\,CH_2\,C_6H_5. \end{matrix}$$

Eine Analyse ergab die folgenden Zahlen.

0,2091 g Substanz, 0,1521 g Ag Br.

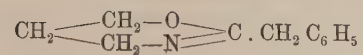
Ber. für $C_{11}H_{14}NOBr$	Gefunden
Br 31,25	30,95 pCt.

Mit der isomeren Verbindung zeigte dieser Körper die grösste Ähnlichkeit. Auch bei ihm konnte nach etwa zweiwöchentlichem Stehen eine Zersetzung beobachtet werden.

Durch Kochen mit wässrigem oder alkoholischem Kali wird eine Base erhalten, die man, da sie sehr schwer mit Wasserdampf flüchtig ist und beim Erhitzen zum Teil Zersetzung erleidet, direkt aus ihrer wässrigen oder alkoholischen Lösung mit Äther auszieht und dann durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit Natronlauge reinigt.

Der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten im Vacuum ein nicht erstarrendes Öl von beissendem Geschmack, das in der Kälte geruchlos ist, beim Erwärmen jedoch jenen eigenartigen Geruch zeigt, der mit geringen Abänderungen sämtlichen Oxazolinbasen zukommt. Dieser Körper stellt das erwartete

(μ)-Benzylpentoxazolin



dar, welche Vermutung durch die Analysen ihre Bestätigung fand; dieselben ergaben folgende Zahlen.

I. 0,2044 g Substanz, 0,1425 g H_2O, 0,559 g CO_2.
II. 0,1997 g Substanz, 14 ccm N bei $t = 13^0$ und 758 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO$		Gefunden I.		II.	
C	75,43	74,61		—	pCt.
H	7,43	7,74		—	-
N	8,0	—		8,29	-

Das Pikrat krystallisiert wasserfrei in zarten gelben Nadeln und schmilzt bei 139—140° unter vorangehendem Erweichen.

Analyse. 0,1958 g Substanz ergab 24 ccm N bei $t = 16^0$ und 755 mm Druck.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_4O_8$		Gefunden
N	13,86	14,25 pCt.

Das Chloroplatinat bildet ein orangerotes Krystallpulver; eine Analyse lieferte folgende Zahlen.

0,4182 g Substanz ergab 0,1052 g Pt.

Berechnet für $(C_{11}H_{13}NO.HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	25,56	25,16 pCt.

Das Bichromat stellt ein leicht zersetzliches Öl dar. Das Ferrocyanid wird auf Zusatz von Ferrocyankalium in gelbgrünen Nädelchen erhalten.

Einwirkung von Zimmtsäurechlorid auf β-Bromäthylamin.

Das Zimmtsäurechlorid ergab bei der Reaktion auf die Bromamine bei Gegenwart von Alkali zunächst

Cinnamylamidverbindungen, die indessen nur schwierig rein erhalten werden konnten wegen der grossen Unbeständigkeit der angewandten bromierten Aminbasen.

Man verfuhr nun bei dem in der Äthylreihe angestellten Versuche wie folgt:

1 Mol. (4 g) Cinnamylchlorid, welches man vorher schmilzt, wird mit 1 Mol. (5 g) Bromäthylaminbromhydrat, das in wenig Wasser gelöst ist, und 2 Mol. (ca. 49 ccm) Normalnatronlauge unter gelinder Erwärmung auf die Temperatur von 40—45° heftig durchgeschüttelt. Es empfiehlt sich, möglichst schnell zu arbeiten, weil freies Bromäthylamin sehr unbeständig und schon beim gelinden Erhitzen mit Alkali unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure in Vinylamin[12]) übergeht.

Man erhält ein meist etwas verschmiertes Produkt, das zur Reinigung 4—6 mal aus Benzol, Chloroform oder am vorteilhaftesten aus viel Ligroin umkrystallisiert werden muss, woraus es zuletzt in rein weissen, büschelförmig gruppierten Blättchen vom Schmelzpunkt 90—91° anschiesst. Diese Verbindung erwies sich als

β-Bromäthylcinnamylamid

CH_2Br
|
$CH_2NH\,CO\,CH = CH\,C_6H_5$.

Es wurden bei der Analyse folgende Zahlen gefunden.

I. 0,1877 g Substanz, 9,5 ccm N bei t = 16,5° und 746 mm Druck.

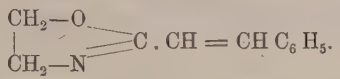
II. 0,1992 g Substanz, 0,1464 g Ag Br.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}NOBr$	Gefunden I.	II.
N	5,51	5,79	— pCt.
Br	31,49	—	31,29 "

[12]) Gabriel, Ber. d. D. Chem. Ges. XXI. 2666.

Um nun aus dem Amidokörper die zugehörige Oxazolinbase darzustellen, kocht man denselben 10 bis 15 Minuten lang am Rückflusskühler mit Alkohol und lässt ganz allmählich die berechnete Menge an alkoholischem Kali zutropfen. Die dabei in Freiheit gesetzte Base wird der Lösung mit Äther entzogen und hinterbleibt beim Verdunsten des letzteren als ein allmählich erstarrendes Öl. Letzteres wird nun durch Auflösen in Salzsäure und Ausfällen mit verdünnter Natronlauge gereinigt. Der ätherische Auszug hinterlässt dann eine strahlig krystallinische Masse, die aus heissem Ligroin umkrystallisiert werden kann. Dieser Körper erwies sich als

(μ)-Cinnamenyloxazolin



Aus der Lösung in Ligroin scheiden sich bisweilen beim schnellen Abkühlen bis 1 cm grosse scheinbar rhombische, eigentümlich gezackte undurchsichtige Krystalle aus. Lässt man dieselben mehrere Stunden unter der Flüssigkeit verweilen, so werden sie durchsichtig und gehen offenbar unter Aufnahme von Ligroin in schöne 1—2 mm grosse farblose Krystalle über. Diese Krystalle werden an freier Luft, schneller über concentrierter Schwefelsäure wieder trübe.

Der Schmelzpunkt der ligroinhaltigen Krystalle liegt bei 55—56° (unter vorangehendem Erweichen); die undurchsichtigen schmelzen bei 52—53° und sintern bei 48°. Die Ausbeute beträgt nur etwa 30—40 pCt. der Theorie.

Zur Analyse wurde die Base im luftverdünnten Raum mehrere Tage über conc. H_2SO_4 in fein verteiltem Zustande getrocknet. Die Analysen lieferten folgende Zahlen.

I. 0,2016 g Substanz, 0,1185 g H_2O, 0,5616 g CO_2.
II. 0,2019 g Substanz, 14 ccm N bei t = 16° und 765 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NO$	Gefunden I.	II.	
C 76,30	75,99	—	pCt.
H 6,36	6,54	—	-
N 8,09	—	8,17	-

Das Pikrat der Base krystallisiert wasserfrei in feinen gelben Nädelchen und schmilzt bei 188—189° zu einer rubinroten Flüssigkeit. Eine Analyse ergab folgende Zahlen.

0,2039 g Substanz, 24,7 ccm N bei t = 20° und 768 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_4O_8$	Gefunden
N 13,93	14,07 pCt.

Das Chloroplatinat bildet ein orangegelbes Krystallpulver, schmilzt und zersetzt sich bei 193—194° unter Schaumbildung.

Analyse. 0,4992 g Substanz lieferte 0,1291 g Pt.

Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 25,69	25,86 pCt.

Das Bichromat fällt in orangegelben Nadeln aus und das Ferrocyanat als strohgelber krystallinischer Niederschlag.

Einwirkung von Zimmtsäurechlorid auf β-Brompropylamin.

Diese Einwirkung verläuft analog der vorigen, aber noch weniger glatt.

Das

β-Brompropylcinnamylamid

$$CH_3 - CH\,Br$$
$$|$$
$$CH_2\,NH\,CO\,CH = CH\,C_6H_5$$

konnte durch heftiges Schütteln bei einer Temperatur von etwa 40° aus 1 Mol. (4 g) β-Brompropylaminbromhydrat, 2 Mol. (37 ccm) Normalnatronlauge und 1 Mol. (3,5 g) Zimmtsäurechlorid erhalten werden. Das hierbei abgeschiedene schmierige Produkt wird abgepresst und dann mehrere Tage auf Thon getrocknet. Der Rückstand wird in Benzol oder Chloroform gelöst und hinterlässt beim Einengen der Flüssigkeit einen Syrup, der von einer Krystallmasse durchsetzt ist; dieselbe wird auf porösem Thon von der anhaftenden Schmiere befreit. Durch häufige Wiederholung dieses Reinigungsverfahrens erhält man schliesslich rein weisse, 6eckige, längliche Blättchen vom Schmelzpunkt 79—80° (unter vorangehendem Erweichen).

Eine Analyse ergab folgende Zahlen.

0,2029 g Substanz, 0,1408 g Ag Br.

Ber. für $C_{12}H_{14}NOBr$	Gefunden
Br 29,85	29,52 pCt.

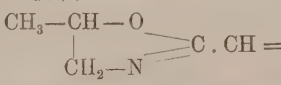
In heissem Wasser schmilzt der Körper zuerst, löst sich dann allmählich auf, ohne beim Erkalten wieder auszukrystallisieren. Beim Erhitzen mit Wasser lagert er sich nämlich zum bromwasserstoffsauren Salz einer Base um, aus welchem Natronlauge die letztere selbst in Freiheit setzt. Dieselbe Base konnte auf einem weit vorteilhafteren Wege aus dem Brompropylcinnamylamid durch Erhitzen mit Alkohol und Kali erhalten werden. Das Oxazolin wird dann mit Wasserdampf übergetrieben, oder direkt mit Äther ausgeschüttelt. Aus Petroleumäther krystallisiert die Base in 1—3 mm grossen durchsichtigen Krystallen (anscheinend reguläre Oktaëder mit

Würfel combiniert). Sie schliessen Krystall-Ligroin ein, welches sie langsam beim Stehen an freier Luft, schneller über concentrierter Schwefelsäure verlieren, indem sie dabei ihre Durchsichtigkeit einbüssen. Der Körper besitzt einen ganz ähnlichen Geruch und beissenden Geschmack wie das Cinnamenyloxazolin.

Die ligroinhaltigen Krystalle schmelzen bei 83°, sintern bei 81°; die undurchsichtigen schmelzen bei 81°.

Diese Base ist das erwartete

(β, μ)-Methylcinnamenyloxazolin



Aus 20 g β-Brompropylaminbromhydrat wurden etwa 2 g des Amids, und aus diesem ca. 0,9 g Oxazolin erhalten.

Zur Analyse wurde die fein verteilte Substanz etwa 3 Tage im Vacuum über conc. H_2SO_4 getrocknet.

Elementaranalyse:

I. 0,2006 g Substanz, 0,1275 g H_2O, 0,564 g CO_2.

II. 0,1935 g Substanz, 12,8 ccm N bei t = 17° und 764 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}NO$	Gefunden I.	II.
C	77,01	76,67	— pCt.
H	6,95	7,06	— -
N	7,49	—	7,74 -

Von den gut krystallisierenden Salzen wurden das pikrinsaure und das Chlorplatindoppelsalz analysiert.

Das Pikrat krystallisiert wasserfrei und schmilzt unter vorangehendem Erweichen bei 182—183° zu einer rubinroten Flüssigkeit.

Analyse. 0,1975 g Substanz lieferte 23,25 ccm N bei t = 17° und 758 mm Barometerdruck.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_4O_8$	Gefunden
N 13,46	13,68 pCt.

Das Chloroplatinat bildet orangegelbe flache Nadeln und schmilzt bei 197—198° zu einem braunschwarzen Schaum.

Analyse. 0,482 g Substanz ergab 0,1198 g Pt.

Berechnet für $(C_{12}H_{13}NO.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 24,77	24,86 pCt.

Das Bichromat fällt in gelbroten Nadeln, das Ferrocyanat als gelbes krystallinisches Pulver aus.

Einwirkung von Zimmtsäurechlorid auf γ-Brompropylamin.

Auf ganz analoge Weise, wie oben angegeben, kann aus γ-Brompropylaminbromhydrat, Alkali und Zimmtsäurechlorid bei der Temperatur von ca. 40° ein schmieriges Produkt erhalten werden, das man nach Möglichkeit trocknet und 4—5 mal aus Benzol, Chloroform oder viel Ligroin umkrystallisiert. Der Körper krystallisiert in 6-eckigen Blättchen und schmilzt bei 74°; er ist das erwartete

γ-Brompropylcinnamylamid

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2\,Br\\CH_2\,NH\,CO\,CH=CH\,C_6H_5\end{matrix}.$$

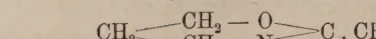
Eine Analyse ergab folgende Zahlen.

0,2051 g Substanz, 0,1446 g Ag Br.

Berechnet für $C_{12}H_{14}NOBr$	Gefunden
Br 29,85	29,99 pCt.

In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, in heissem löst es sich auf und verwandelt sich fast quantitativ in das Bromhydrat des

(μ)-Cinnamenylpentoxazolins



Das Oxazolin selbst wird durch Natronlauge in Freiheit gesetzt und kann, aber nur äusserst langsam, mit Wasserdampf übergetrieben werden. Zweckmässiger entzieht man dasselbe der Flüssigkeit mit Äther und reinigt es in derselben Weise wie es bei dem Cinnamenyloxazolin angegeben worden ist.

Aus heissem Ligroin krystallisiert die Base beim Einengen und Verdunsten der Lösung in zarten weissen, büschelförmig angeordneten Nadeln, die Ligroin einschliessen, über conc. H_2SO_4 bald ligroinfrei werden und dann den Schmelzpunkt 55—56° zeigen, indem sie vorher erweichen.

In der Kälte ist die Base geruchlos, beim Erwärmen jedoch hat sie denselben Geruch wie ihre isomere Verbindung. Die Ausbeute beträgt 80—90 pCt. der Theorie.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen.

I. 0,1997 g Substanz, 0,1292 g H_2O, 0,5603 g CO_2.

II. 0,2056 g Substanz, 14 ccm N bei t = 17° und 759 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_{13}NO$	Gefunden I.	II.	
C 77,01	76,52	—	pCt.
H 6,95	7,19	—	-
N 7,49	—	7,92	-

Die Analysen ihrer schwer löslichen Salze lieferten für das Pikrat, welches bei 196° zu einer rubinroten Flüssigkeit schmilzt, folgende Zahlen:

0,1815 g Substanz, 21 ccm N bei t = 13,5° und 760 mm Druck.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_4O_8$	Gefunden
N 13,46	13,69 pCt.

Das Chloroplatinat, das als orangegelbe Nädelchen ausfällt und bei 192—193° sich unter Schaumbildung zersetzt, ergab bei der Analyse:

0,4594 g Substanz, 0,1146 g Pt.

Berechnet für $(C_{12}H_{13}NO.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 24,77	24,95 pCt.

Das Bichromat der Base krystallisiert in orangeroten Nadeln und das Ferrocyanat ist ein strohgelbes krystallinisches Pulver.

Die vorliegende Untersuchung ist in dem I. Berliner chemischen Universitätslaboratorium unter der Leitung der Herren Geh.-Rat Prof. Dr. A. W. v. Hofmann und Prof. Dr. S. Gabriel während des Wintersemesters 1890—91 ausgeführt worden, und ist es mir eine angenehme Pflicht, den genannten Herren an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank zu sagen.

Thesen.

I.

Die optische Aktivität ist durch die Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms bedingt.

II.

Die Proutsche Hypothese ist unhaltbar.

III.

Der Isomorphismus ist zur Bestimmung der Atomgewichte nicht geeignet.

Vita.

Natus sum Paulus Elfeldt in oppido quod Potsdam appellatum est, die XV. mensis Decembris anni MDCCCLXVI. patre Carolo, quem morte mihi ereptum lugeo, matre Antonia, e gente Steinbeck, quam superstitem gaudeo. Fidei addictus sum evangelicae. Primis litterarum elementis domi, deinde in scholis civilibus imbutus, puer tredecim annorum in realgymnasium Potsdamiense receptus sum.

Quod cum per septem annos frequentassem testimonium maturitatis adeptus sum.

Deinde in polytechnico Charlottenburgensi et in universitate Berolinensi per semestria octo studiis me dedi technologicis, chemicis, physicis et philosophicis.

Docuerunt me viri illustrissimi

Biedermann, Consentius, Dilthey, Gabriel, Hoermann, de Hofmann, Jahn, Kundt, Liebermann, Paalzow, Paulsen, Rammelsberg, Rüdorff, Sell, Tiemann, Weeren, Wendt, Wichelhaus.

Exercitationibus in laboratoriis chemicis virorum praeclarissimorum de Hofmann, Liebermann, Rüdorff interfui.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.